Über das
Allylanilin und einige Derivate desselben
und
Beiträge zur Kenntnis der Azoverbindungen
und ihrer Umlagerungsprodukte bei der Reduktion.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Fakultät

der

kgl. bayer. Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

von

Hans Reckleben
aus Langenweddingen.

Erlangen.
K. b. Hofbuchdruckerei von Aug. Vollrath.
1893.

Seinen lieben Eltern

in

Dankbarkeit gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535711_0206

Über das Allylanilin und einige Derivate desselben.

Die halogensubstituierten Amine der Fettreihe sind bis vor kurzem nur wenig bekannt gewesen. Erst S. Gabriel[1]) und C. Paal[2]) haben sich eingehender mit ihnen beschäftigt, und auf Veranlassung des letzteren hin wurde auch vorliegende Arbeit im hiesigen Universitätslaboratorium ausgeführt.

Die Darstellung der Halogenalkylamine durch Einwirkung von Alkylendibromiden auf Ammoniak würde wohl möglich sein, wäre jedoch unzweckmässig, da hierbei gleichzeitig neben primären auch secundäre und tertiäre Amine entstehen. Man wendet daher besser das Phtalimid an, dessen Imidwasserstoff zur Erhöhung der Reaktionsfähigkeit durch Kalium ersetzt ist. Bei einem Überschuss von Phtalimidkalium erhält man eine gute Ausbeute von Halogenalkylphtalimid. Dieses wird durch Halogenwasserstoff verseift, und es resultieren daraus Phtalsäure und Halogenalkylamin. So erhält man aus dem Äthylenbromid: $C_2H_4Br_2$ das Bromäthylamin: $C_2H_4BrNH_2$, aus dem Trimethylendibromid: $CH_2Br - CH_2 - CH_2Br$ das γ-Brompropylamin: $CH_2Br - CH_2 - CH_2 - NH_2$.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XXI, 566, 1049, 2664, 2669; XXII, 1139, 2222.

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XXI, 3190; XXII, 3076; XXIV, 3035.

Wendet man als verseifendes Mittel Kalilauge oder Schwefelsäure an, so wird gleichzeitig auch das Halogen abgespalten, und man erhält Oxalkylamine, welche durch Behandeln mit Halogenwasserstoff wieder in Halogenalkylamine übergehen. Man kann auf diese Weise ein Halogen durch ein anderes ersetzen, z. B. das Chloräthylamin vollkommen in Bromäthylamin überführen.

Die halogensubstituierten Amine sind zum grossen Teil in freiem Zustande sehr unbeständig, färben sich leicht dunkel, indem sie wahrscheinlich in Oxyverbindungen übergehen; in Form ihrer Salze dagegen sind sie im allgemeinen ziemlich beständig. Sie sind sämtlich sehr reaktionsfähig.

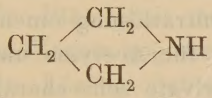
Durch Behandlung mit feuchtem Silberoxyd oder mit alkoholischem Kali spalten sie Halogenwasserstoff ab und gehen in ungesättigte Amine über. Diese vereinigen in sich die Eigenschaften der ungesättigten Kohlenwasserstoffe mit denen der Amine; man kann also aus ihnen durch Addition von Halogen oder Halogenwasserstoff zu Di- oder Monohalogenalkylaminen gelangen. In dieser Weise hatte schon Henry[1]) aus dem Allylamin, bezw. aus dessen Chlorhydrat, durch Einwirkung von Brom das Dibrompropylamin dargestellt. Durch Abspalten von Bromwasserstoff entsteht aus diesem zunächst das Bromallylamin, welches durch Aufnahme von zwei Atomen Brom in das Tribrompropylamin übergeht.[2]) In derselben Weise reagieren auch die secundären Amine, wie Äthylallylamin, Butylallylamin, Amylallylamin etc., und gehen in Dibrompropyläthylamin etc. über.

Bei der Abspaltung von Halogenwasserstoff resultieren jedoch nicht immer ungesättigte Amine, sondern

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. VIII, 399.
[2]) l. c.

bisweilen verläuft die Reaktion anders, und es bildet sich eine ringförmige Imidbase. So erhält man bei der Einwirkung von Kalilauge auf das γ-Brompropylamin eine Base, die nicht additionsfähig ist, also Bromwasser nicht entfärbt und weder die Isonitril- noch die Senfölreaktion giebt[1]), der also die Konstitutionsformel



zugeschrieben werden muss. Ebenso giebt Tribrompropylamin mit alkoholischer Kalilauge nicht Dibromallylamin, sondern eine isomere Imidbase[1]), welche mit salpetriger Säure ein Nitrosamin liefert und die Carbylaminreaktion nicht zeigt.

Aus dem Bromallylamin durch weitere Behandlung mit Alkali noch einen Bromwasserstoff abzuspalten, wollte anfangs nicht gelingen, bis es sich herausstellte, dass die Gegenwart von Wasser während der Reaktion vollständig vermieden und nicht alkoholische Kalilauge sondern Natriumalkoholat als halogenwasserstoffabspaltendes Reagens angewandt werden muss.[2]) Dann erhält man unter geeigneten Bedingungen das Propargylamin als äusserst flüchtige und reaktionsfähige Base. Bei längerer Einwirkung des Natriumalkoholates oder bei zu hoher Temperatur zersetzt sich das entstandene Propargylamin sehr bald, und man erhält schliesslich als Endprodukt nur Ammoniak.

Das freie Propargylamin ist in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich. Es reagiert als Amin mit Halogenalkylen unter Bildung von Alkylpropargylaminen, welche wasserlösliche, leicht flüchtige Flüssigkeiten sind. Zu denselben Alkylpropargylaminen gelangt man auch, wenn man von den

---

[1]) l. c.

[2]) l. c.

Dibrompropyl- oder Bromallylalkylaminen ausgeht und dieselben unter gleichen Bedingungen wie das Brompropylamin der Einwirkung von Natriumalkoholat aussetzt. In dieser Weise wurden Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butyl- und Amylderivate dargestellt.

Das Propargylamin und seine Derivate geben mit alkoholischer Silbernitratlösung einen explosiven Niederschlag, wie solcher für Acetylen und seine Homologen sowie für deren Derivate sehr charakteristisch ist. Sie addieren jedoch nur zwei Atome Brom, sind aber trotzdem Propargylderivate, da beispielsweise aus Propargylamin mit salpetriger Säure Propargylalkohol erhalten und als solcher identifiziert worden ist.

Die Alkylpropargylamine bilden mit salpetriger Säure Nitrosamine. Überhaupt zeigen die sämtlichen genannten Basen die allgemeinen Reaktionen der Amine. Mit Säuren bilden sie meist gut krystallisierende Salze, mit Platinchlorid und Goldchlorid Doppelsalze, mit Kaliumcyanat oder Phenylisocyanat Harnstoffderivate, mit Senföl Thioharnstoff etc. Die primären Amine gehen durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff in Dithiocarbaminsäure und Senföl über.

Da nun die alkylierten Allylamine sämtlich die gleichen Reaktionen zeigen und unter gleichen Bedingungen in Propargylderivate übergeführt werden können, so stand zu erwarten, dass auch das Einführen einer Phenylgruppe auf ihr Verhalten den einwirkenden Reagentien gegenüber keinen grossen Einfluss ausüben würde; daher wurden dahingehende Versuche angestellt.

Allylanilin.

Das Allylanilin wurde zuerst von Schiff[1]) durch die Einwirkung von Allyljodid auf Anilin als gelbes Öl vom Siedepunkt 208—209° erhalten. Daher versuchte ich, es auf dieselbe Weise darzustellen und liess Allyl-

[1]) Ann. d. Chemie u. Pharm. Suppl.-Bd. 3, 364.

jodid und Anilin in molekularen Mengen (19 g C_3H_5J + 11 g $C_6H_5NH_2$) auf einander einwirken, indem ich das Gemisch eine Stunde auf dem Wasserbade rückfliessend erhitzte. Da der Geruch nach Allyljodid noch nicht verschwunden war, fügte ich einen Überschuss von Anilin hinzu und erhitzte noch einige Zeit. Jetzt wurde, obwohl die Flüssigkeit noch nach Allyljodid roch, das Ganze in Wasser gegossen, durch Zusatz von etwas Salzsäure in Lösung gebracht und von einer kleinen Menge Harz abfiltriert. Das Filtrat wurde mit Natronlauge übersättigt und mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung über Chlorcalcium getrocknet, der Äther auf dem Wasserbade abdestilliert und der Rest der fraktionierten Destillation unterworfen. Aber die Temperatur stieg gleichmässig von Grad zu Grad; daher konnte keine bestimmte Fraktion aufgefangen werden, und ich wechselte bei 200° die Vorlage und fing zwischen 200° und 235° ca. 8 g gesondert auf, um durch wiederholtes Fraktionieren das Allylanilin von den übrigen Basen zu trennen. Dieses war nicht möglich, da wieder alles gleichmässig zwischen 200° und 235° überging. Nunmehr löste ich das Destillat in Eisessig, versetzte es mit 10 g, d. h. der molekularen Menge, Brom und schüttelte das bromierte Produkt, um es vom Eisessig zu trennen, mit Wasser und Äther aus. Nach dem Trocknen über Chlorcalcium und dem Abdunsten des Äthers hinterblieb ein dunkelgefärbtes Öl, welches weder im Vacuum noch bei einer Kälte von — 12° erstarrt.

Da ich ausser dem überschüssigen Anilin ein Gemenge von Mono- und Diallylanilin oder vielmehr Dibrompropylanilin in der Flüssigkeit haben musste und weder fraktionierte Destillation noch Krystallisation zur Trennung derselben führte, so versuchte ich nunmehr, durch Einführung der Acetylgruppe zum Ziele zu gelangen. Ich führte Acetanilid in Allylacetanilid über, um dann durch Verseifen die Acetylgruppe abzuspalten.

Allylacetanilid.

Um das Acetanilid reaktionsfähiger zu machen, wurde es zunächst in das früher schon von Bunge[1]) und Seifert[2]) dargestellte Natriumacetanilid übergeführt und dann der Einwirkung von Allylbromid ausgesetzt. Das Acetanilid wurde durch Schmelzen von den letzten Spuren Wasser befreit, nach dem Erkalten gepulvert, in Benzol gelöst und dann die berechnete Menge Natrium (1 Molekül Acetanilid und 1 Atom Natrium) in Drahtform eingetragen. Sobald alles Natrium in Lösung gegangen war, wurde (ein Molekül) Allylbromid hinzugefügt und nun sechs Stunden rückfliessend gekocht. Nach dem Erkalten wurde das bei der Reaktion gebildete Bromnatrium durch Schütteln mit Wasser entfernt und der grösste Teil des Benzols abdestilliert. Aus dem Rückstande krystallisierte das Allylacetanilid in sehr schönen, grossen, etwas bräunlich gefärbten Krystallen aus. Es wurde durch Absaugen und Auswaschen mit wenig Ligroïn von der Mutterlauge getrennt und war nun für die weitere Arbeit genügend rein. Die Ausbeute war fast quantitativ.

Ein Teil wurde für die Analyse aus Ligroïn umkrystallisiert und in grossen, rein weissen, spiessigen Krystallen erhalten, hielt aber hartnäckig etwas Ligroïn zurück, so dass die Analyse keine brauchbaren Werte gab.

0,1996 g Substanz lieferten 0,5592 g CO_2 und 0,1433 g H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{13}ON$:	Gefunden:
C = 75,43 %,	76,41 %,
H = 7,43 %.	7,97 %.

Allylacetanilid ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroïn, fast unlöslich in Wasser und in verdünnten Säuren. Es krystallisiert nur aus Benzol und

---

[1]) Ann. d. Chemie u. Pharm. Suppl.-Bd. 7, 122.

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XVIII, 1358.

Ligroïn. Sein Schmelzpunkt liegt bei 45°. Es verdunstet langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, etwas mehr auf dem Wasserbade, indem es einen Geruch nach Häringslake verbreitet. Bei 258° siedet es und geht unzersetzt über, erstarrt jedoch in der Vorlage nur bei sehr niedriger Temperatur oder wenn man die krystallhelle Flüssigkeit mit einem andern Krystall impft. Auf diese Weise konnte es rein dargestellt werden, und die Analyse ergab nunmehr folgende Daten:

0,1791 g Substanz lieferten 0,4962 g CO_2 und 0,1175 g H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{13}ON$:	Gefunden:
C = 75,43 %,	75,55 %,
H = 7,43 %.	7,29 %.

Es ist somit erwiesen, dass die bei der Einwirkung von Allylbromid auf Natriumacetanilid erhaltene Substanz mit dem von mir gesuchten Allylacetanilid identisch ist.

Verseifung des Allylacetanilids.

Um die Acetylgruppe abzuspalten, versuchte ich, etwa 40 g der Substanz mit 30 g Ätzkali und 60 g Wasser zu kochen; da sich jedoch die Flüssigkeiten nicht mischen und deshalb sehr stark stossen, so fügte ich soviel Alkohol hinzu, bis sich alles löste, und erhitzte nun vier Stunden am Rückflusskühler. Dann wurde die Base mit Wasserdampf übergetrieben, das Destillat mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und zum Abdampfen des Alkohols auf das Wasserbad gesetzt. Trotzdem bis zur vollständigen Lösung ein sehr grosser Überschuss von Schwefelsäure hinzugefügt war, schied sich bald wieder ein beträchtlicher Teil des Öls aus und verflüchtigte sich mit den entweichenden Alkohol- und Wasserdämpfen unter Verbreitung eines intensiven Isonitrilgeruches. Daher wurde alles mit Alkali übersättigt und mit Äther ausgeschüttelt. Das Öl, welches nach dem

Trocknen und Verdampfen des Äthers zurückblieb, wurde der fraktionierten Destillation unterworfen und dabei ging etwa die Hälfte bei 218—222° über, während bei weiterem Fraktionieren das Thermometer langsam aber gleichmässig bis 240° stieg. Nur ein verschwindend kleiner Rest, der sich stark braun gefärbt hatte und sich bei weiterem Erhitzen unter Entwickelung brauner Dämpfe zersetzte, blieb im Kolben zurück; alles andere ging als fast wasserhelle Flüssigkeit über, die sich nach einiger Zeit beim Stehen an der Luft gelblich färbt.

Als später der Versuch mit grösseren Portionen wiederholt wurde, nahm ich zur Verseifung einen grösseren Überschuss von Ätzkali und erhitzte in alkoholischer Lösung zwölf Stunden am Rückflusskühler. Trotzdem erhielt ich wieder ein Gemenge von Allylanilin und unzersetzter Acetylverbindung, und als das Thermometer bis 258° gestiegen war, blieb die Temperatur bis zum Schluss konstant, und es ging reines Allylacetanilid über, welches vollkommen erstarrte, sobald ein Körnchen krystallisiertes Allylacetanilid hineingethan wurde, und erwies sich sowohl durch den Schmelzpunkt als auch durch den äusseren Habitus der Krystalle als Allylacetanilid. Ich hatte also trotz zwölfstündiger Einwirkung von Alkali die Acetylgruppe noch nicht vollständig abgespalten und nun ein Gemenge von Allylanilin und Allylacetanilid erhalten. Daher habe ich die Fraktionen über 222° nochmals mit Alkali behandelt und bin auch bei späteren Versuchen in derselben Weise verfahren.

Da der Siedepunkt des Allylanilins von Schiff[1]) auf 208—209° angegeben ist, so konnte die Fraktion von 218—222° noch nicht als genügend rein betrachtet werden, und ich versuchte daher, das Allylanilin in Gestalt irgend eines gut krystallisierenden Salzes zu isolieren. Jedenfalls war zu erwarten, dass Allylacetanilid wegen der acidificierenden Wirkung der Acetyl-

[1]) l. c.

gruppe keine Salze bilden würde, und durch einen Versuch wurde auch diese Vermutung bestätigt. Halogenwasserstoff glaubte ich nicht nehmen zu dürfen, da dieser sich leicht an die Allylgruppe anlagern würde. Deshalb versuchte ich es mit Pikrinsäure und Oxalsäure. Das Pikrat krystallisiert jedoch schlecht, das Oxalat dagegen gut. Eine concentrierte alkoholische Lösung wurde mit überschüssiger alkoholischer Oxalsäurelösung versetzt und krystallisierte nach einiger Zeit in grossen blassrosa Krystallen, der Form nach ähnlich denen der Oxalsäure. Dieselben wurden durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt, zur Beseitigung der überschüssigen Oxalsäure mit Äther extrahiert und aus Wasser umkrystallisiert. Das Oxalat hat einen Schmelzpunkt von 131°, kann aber nicht bei höherer Temperatur getrocknet werden, da es leicht zersetzlich ist und bereits auf dem Wasserbade die Base sich vollständig verflüchtigt, während reine Oxalsäure zurückbleibt. Daher wurde es im ausgesaugten Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet und dann analysiert.

0,1917 g Substanz gaben 0,4211 g CO_2 und 0,0946 g H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{13}NO_4$:	Gefunden:
C = 59,19 %,	59,91 %,
H = 5,83 %.	5,49 %,

entsprechend der Formel: $\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_3H_5 \end{matrix}\!>\!NH \,.\, C_2O_4H_2$.

Das Salz ist also ein primäres Oxalat.

Durch Natronlauge wurde aus der wässerigen Lösung des Oxalates ein farbloses Öl ausgeschieden, als dessen Siedepunkt 212° gefunden wurde, also 4° höher, als er nach Schiff[1]) sein soll.

Als ich nun grössere Mengen Allylanilin in das Oxalat überführen wollte, ging die Krystallisation desselben nicht so glatt vor sich. In absolut-alkoholischer

[1]) l. c.

Lösung bildete sich aus der Oxalsäure und dem Lösungsmittel Oxaläther; bei der Anwendung von verdünntem Alkohol ging die Krystallisation zu langsam vor sich, so dass nach wochenlangem Stehen im Exsiccator kaum etwas auskrystallisiert war. Eindampfen auf dem Wasserbad erwies sich auch als unthunlich, da schon aus der Lösung beim Erwärmen die Base sich verflüchtigt. Ich konnte daher nur mit grossem Verlust einige Gramm des Oxalates isolieren. Da es jedoch nicht notwendig war, zwecks Reinigung des Allylanilins das Oxalat krystallisiert zu bekommen, so nahm ich davon Abstand und verfuhr folgendermassen: Ein Überschuss von wässriger Oxalsäure wurde mit dem Gemenge von Allylanilin und Allylacetanilid geschüttelt, bis der grösste Teil gelöst war. Dann wurde das ungelöst Gebliebene (Allylacetanilid nebst wenig Allylanilin) mit Äther ausgezogen, die wässrige Lösung mit Kalilauge im Überschuss versetzt, mit Äther ausgeschüttelt und so ein Produkt erhalten, welches beim Fraktionieren grösstenteils bei 212—215° überging. Der Rest, d. h. etwa der vierte Teil, ging bei 215—218° über und wurde wieder mit Oxalsäure behandelt wie vorher.

Die Fraktion von 212—215° liess sich weder durch fraktionierte Destillation noch durch Behandlung mit Oxalsäure weiter reinigen, und es wurde daher eine Analyse davon gemacht, welche folgende Daten lieferte:

0,1905 g Substanz gaben 0,5700 g CO_2 und 0,1438 g H_2O.

Berechnet für $C_9H_{11}N$:	Gefunden:
C = 81,20 %,	81,60 %,
H = 8,27 %.	8,39 %.

Daher hielt ich die Substanz für genügend rein, um damit weitere Versuche anzustellen.

Bromierung der Allylverbindung.

Schon mit Allylacetanilid hatte ich den Versuch gemacht, dasselbe durch Bromieren und nachheriges Abspalten von Bromwasserstoff in die entsprechende Propargylverbindung überzuführen. Es wurde in Eisessig gelöst und unter guter Eiskühlung eine gleiche Gewichtsmenge Brom in Eisessig hinzugefügt. Es wirkten also beide Agentien in molekularen Mengen aufeinander ein. Aus der Farbe erkennt man, dass alles Brom absorbiert wird. Die Lösung wurde nun mit Wasser versetzt und mit Äther ausgezogen, der Äther abdestilliert und das Dibrompropylacetanilid als schweres, stark gelbbraun gefärbtes Öl erhalten, welches auch in einer Kältemischung nicht erstarrt. Dies wurde mit alkoholischer Kalilauge drei Stunden am Rückflusskühler erhitzt und dann mit Wasserdampf übergetrieben. Ich erhielt so ein nur wenig gefärbtes Öl, welches jedoch noch stark bromhaltig ist und nicht krystallisiert. Da ich hoffte, mit Allylanilin besseren Erfolg zu haben, so wurde dieser Versuch aufgegeben.

Ebenso wurde auch das aus Allyljodid und Anilin gewonnene Gemisch von Mono- und Diallylanilin, d. h. die Fraktion über 200°, mit der berechneten Menge Brom in Eisessig behandelt, mit Wasser und Äther ausgeschüttelt und nach Entfernen des Äthers einige Stunden mit alkoholischem Kali gekocht. Aber auch hier erhielt ich ein stark bromhaltiges Produkt.

Ich wandte deshalb jetzt das aus Allylacetanilid gewonnene, bei 212—215° siedende Allylanilin an, versetzte es mit etwas Bromwasserstoff und löste es in Eisessig. Unter guter Kühlung fügte ich dann die berechnete Menge Brom, welche ebenfalls in Eisessig gelöst war, in kleinen Portionen hinzu, indem ich jedesmal so lange schüttelte, bis ich an der eintretenden Entfärbung sah, dass alles Brom absorbiert war. So erhielt ich am Schluss eine hellgelbe Flüssigkeit, welche mit

Wasser und Äther ausgeschüttelt wurde; und nachdem der letzte Rest Eisessig aus der ätherischen Lösung durch Natriumcarbonat entfernt, der Äther getrocknet und auf dem Wasserbade abdestilliert war, erhielt ich ein gelbes Öl, welches dem Gewichte nach annähernd gleich der Summe des angewandten Allylanilins und Broms war. Nun wurde die berechnete Menge Natrium in dem zwölffachen Gewichte von absolutem Alkohol gelöst, gekühlt und das Öl eingetragen. Das Ganze wurde im Einschlussrohr $^5/_4$ Stunden im Wasserbade erhitzt und dann aus einem Kolben mit Wasserdampf übergetrieben. Ich wandte hierbei keine alkoholische Kalilauge an und erhitzte unter Druck, weil nach den Untersuchungen von C. Paal[1]) auch das Propargylamin aus dem Dibrompropylamin nur unter diesen Bedingungen erhalten werden kann. Ebenso legte ich auch beim Übertreiben mit Wasserdampf eine Vorlage mit Oxalsäurelösung vor, damit die neue Base auch dann aufgefangen würde, wenn sie etwa sehr leicht flüchtig sein sollte. Als kein Öl mehr überging, versetzte ich den Inhalt der Vorlage mit überschüssiger Natronlauge und schüttelte ihn mit Äther aus. Bei der fraktionierten Destillation des aus der getrockneten ätherischen Lösung erhaltenen Öles ging der Vorlauf bis 100° gelb gefärbt über, dann stieg das Thermometer schnell bis 230°, wobei die Vorlage gewechselt wurde, und zwischen 230° und 285° ging unter gleichmässiger Temperaturzunahme ein wasserhelles Destillat über. Der Rückstand zersetzte sich bei weiterem Erhitzen ziemlich heftig.

Die Fraktion von 230—285° wurde, da dies wegen heftigen Stossens bei gewöhnlichem Luftdruck trotz aller Vorsichtsmassregeln nicht möglich war, im luftleeren Raume fraktioniert und durch Wiederholen dieser Operation folgende drei Fraktionen erhalten:

[1]) l. c.

I.

Bei 115—135° geht im Vacuum eine Portion über, welche später nicht wieder im luftleeren Raume fraktioniert werden kann, da sie trotz des vorsichtigsten Arbeitens gar zu heftig stösst und dabei immer etwas überspritzt. Bei gewöhnlichem Luftdruck lässt sie sich dagegen leicht destillieren, und ich erhielt bei 205 bis 220° ein Destillat, welches wasserhell ist und analysiert wurde.

I. 0,2332 g Substanz gaben 0,6724 g CO_2 und 0,1725 g H_2O.

II. 0,2616 g Substanz gaben 0,7571 g CO_2 und 0,1863 g H_2O.

Berechnet für		Gefunden:	
C_6H_7N:	$C_9H_{11}N$:	I.	II.
C = 77,42 %,	81,20 %,	78,64 %,	78,93 %,
H = 7,53 %.	8,27 %.	8,22 %.	7,91 %.

Es enthält nur ganz geringe Mengen Brom, giebt mit Chlorkalklösung die Anilinreaktion und ist wahrscheinlich grösstenteils ein Gemenge von Anilin und Allylanilin. Letzteres kann von unveränderter Base herrühren; ersteres ist durch Zersetzung etwa gebildeten Propargylanilins entstanden, wie ja auch bei der Zersetzung des Propargylamins Ammoniak entsteht.

II.

Bei 170—175° im Vacuum erhielt ich ein stark bromhaltiges Destillat, das sich bei gewöhnlichem Luftdruck nicht mehr unzersetzt destillieren lässt. Auch das Fraktionieren im Vacuum ist durch das heftige Stossen der Flüssigkeit nur mit grösster Vorsicht möglich. Es ist eine wasserhelle, ölige Flüssigkeit und gab bei der Analyse folgende Daten:

I. 0,3151 g Substanz lieferten 0,5420 g CO_2 und 0,1268 g H_2O.

II. 0,2593 g Substanz lieferten 0,4498 g CO_2 und 0,1129 g H_2O.

III. 0,3859 g Substanz gaben 0,3737 g AgBr (Best. nach Carius).

IV. 0,2317 g Substanz lieferten 0,2264 g AgBr.

Berechnet für		Gefunden:			
C_9H_8BrN:	C_6H_6BrN:	I.	II.	III.	IV.
%	%	%	%	%	%
C = 51,43	41,86	46,91	47,31	—	—
H = 3,81	3,49	4,47	4,84	—	—
Br = 38,09	46,51	—	—	41,21	41,58
N = 6,67	8,14	—	—	—	—
100,00 %.					

Auch hier habe ich also keinen einheitlichen Körper erhalten sondern ein Gemenge, welches allem Anschein nach aus Bromphenylpropargylamin, Bromanilin und verschiedenen Äthoxylverbindungen besteht.

Daraus lässt sich auch erklären, dass kein konstanter Siedepunkt gefunden wurde.

III.

Im Kolben blieb eine dunkelbraun gefärbte, sehr stark bromhaltige Flüssigkeit zurück, welche bei 198° noch nicht siedet trotz des luftleeren Raumes.

Bei weiterem Erhitzen zersetzt sie sich plötzlich unter Aufschäumen explosionsartig.

Versuche, durch längeres Erhitzen in dem Wasserbade oder durch höhere Temperatur alles Brom abzuspalten, führten ebenfalls zu keinem Resultate, wohl aber stellte es sich heraus, dass die Flüssigkeit mehr als die berechnete Menge Brom, sogar das Doppelte, absorbiert, dass also ein Teil desselben in den Benzolkern geht. Dieses in dem Kern sitzende Brom lässt sich natürlich nicht als Bromwasserstoff abspalten, und daher kommen die bromhaltigen Endprodukte. Auch wäre es möglich, dass Natriumalkoholat auf einen Teil desselben so einwirkt, dass das Bromatom durch die Gruppe $(OC_2H_5)'$ ersetzt wird.

Daher versuchte ich nun, ob vielleicht die Bedingungen zu ändern wären, unter welchen das Brom einwirkt. Während sonst die Bromierung unter dem Abzug im diffusen Tageslicht vorgenommen wurde, so wiederholte ich dieselbe jetzt unter sonst gleichen Bedingungen im direkten Sonnenlicht. Gleich bei Beginn der Reaktion schieden sich feine, weisse, nadelförmige Krystalle aus, und am Ende der Operation war das Ganze nur ein Krystallbrei. Es hatten auch jetzt wieder zwei Moleküle Brom auf ein Molekül Allylanilin eingewirkt. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden durch Absaugen von der Mutterlauge befreit, mit wenig Äther gedeckt und im Exsiccator über Schwefelsäure und Stangenkali getrocknet. Sie geben dabei mechanisch anhaftenden Bromwasserstoff ab, und die Krystallmasse färbt sich an der äussern Seite etwas grau, innen aber bleibt sie rein weiss. Beim Stehen an der Luft oder beim Umkrystallisieren aus Wasser oder Alkohol dissociiert der Körper unter Abspaltung von Bromwasserstoff, und es bleibt zuletzt nur ein Öl zurück, welches sich aus Wasser oder Alkohol durch Zusatz von Bromwasserstoff wieder krystallisiert erhalten lässt. Schmelzpunkt 133°.

Bei der Analyse erhielt ich von:

I. 0,2156 g Substanz 0,3606 g AgBr.

II. 0,2081 g Substanz 0,3472 g AgBr.

III. 0,3087 g Substanz 0,2463 g CO_2 und 0,0780 g H_2O.

IV. 0,2766 g Substanz 0,2021 g CO_2 und 0,0575 g H_2O.

Berechnet für	Gefunden:			
$C_9H_{11}NBr_4$:	I.	II.	III.	IV.
C = 23,84 %,	—	—	21,76 %,	19,93 %,
H = 2,43 %,	—	—	2,81 %,	2,31 %.
N = 3,09 %,	—	—	—	—
Br = 70,64 %,	71,17 %,	71,00 %,	—	—
100,00 %.				

Wegen der leichten Zersetzlichkeit des Salzes wurden keine genauen Werte gefunden; trotzdem glaubte ich, ihm die Formel

$$\begin{matrix} C_6H_4Br \\ C_3H_5Br_2 \end{matrix}\!\!>\!NH\,.\,HBr$$

zuschreiben zu müssen.

Die von diesen Krystallen abgesaugte Mutterlauge wurde mit Wasser und Äther ausgeschüttelt, der letzte Rest Essigsäure durch Schütteln der ätherischen Lösung mit wässrigem Natriumcarbonat entfernt und daraus ein braun gefärbtes Öl gewonnen. Dieses wurde mit einem geringen Überschuss von Natriumalkoholat sechs Stunden am Rückflusskühler erhitzt, dann mit Wasserdampf übergetrieben und nach dem Ausschütteln des Destillates mit Äther der fraktionierten Destillation unterworfen. Dabei ging im Vacuum eine vollkommen farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt 155° — 160° unter heftigem Stossen über.

I. 0,2172 g Substanz lieferten bei der Analyse 0,3589 g CO_2 und 0,0876 g H_2O.

II. 0,2004 g Substanz lieferten 0,3328 g CO_2 und 0,0781 g H_2O.

	I.	II.
C =	45,07 %,	45,29 %,
H =	4,48 %.	4,33 %.

Diese Zahlen weisen darauf hin, dass die Reaktion zum Teil ähnlich verlaufen ist wie vorher und dass das vorliegende Öl ein ähnliches Gemisch ist wie die oben erwähnte Fraktion II. Es enthält etwas mehr bromhaltige Basen, und daher ist der Siedepunkt einige Grad höher und der Prozentgehalt an Kohlenstoff etwas geringer als bei jenem.

Nach diesen Versuchen hätte man annehmen müssen, dass die weissen Krystalle das Bromhydrat der früher gewonnenen Base seien. Als ich jedoch später, um die Identität sicher nachzuweisen, das Salz mit verdünntem

wässrigen Alkali behandelte, fand ich, dass sie von demselben nicht zerlegt werden und dass auch das beim Lösen derselben in heissem Wasser resultierende Öl keinen Bromwasserstoff abgespalten hat, da das Wasser nach dem Abheben des Öls nicht sauer reagiert.

Da inzwischen diese Krystalle schon $^3/_4$ Jahre gestanden hatten und in dieser Zeit eine Umlagerung eingetreten sein konnte, so wurden neue Proben davon dargestellt und bewiesen, dass diese bei den nachfolgenden Operationen die gleichen Resultate gaben wie jene.

Das dazu benützte Allylanilin hatte denselben Grad der Reinheit wie das bei früheren Versuchen benützte:

Siedepunkt: 212° — 215°.

Analyse: 0,2225 g Substanz lieferten 0,6642 g CO_2 und 0,1739 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_9H_{11}N$:
C = 81,41%,	81,20%,
H = 8,68%.	8,27%.

Auch die aus demselben durch Bromierung gewonnene Krystallmasse erwies sich als identisch mit dem zuerst erhaltenen Produkt.

Schmelzpunkt 133°.

Analyse: 0,2354 g Substanz lieferten 0,1921 g CO_2 und 0,0657 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_9H_{11}Br_4N$:
C = 22,26%,	23,84%,
H = 3,10%.	2,43%.

Verzögerte sich bei der Bromierung im direkten Sonnenlicht die Ausscheidung der Krystalle, so wurde dieselbe sofort herbeigeführt durch Einwerfen einiger alter Krystalle. Wurde dagegen dies versäumt, so liess sich nach der Behandlung mit Natriumalkoholat

auch wieder nur ein Öl gewinnen, welches die gleichen Eigenschaften zeigt wie die oben erwähnten.

Die Krystalle dagegen liefern bei der gleichen Behandlung mit überschüssigem Natriumalkoholat ein Produkt, das beim Übertreiben mit Wasserdampf in der Vorlage in Form weisser Nadeln erstarrt, und diese haben nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol den Schmelzpunkt 83°.

Analysen:

I. 0,2853 g Substanz lieferten 0,4262 g AgBr.
II. 0,2337 „ „ „ 0,3477 „ „
III. 0,2405 g Subst. lieferten 0,2525 g CO_2 u. 0,0542 g H_2O.
IV. 0,2620 „ „ „ 0,2789 „ „ „ 0,0573 „ „

	I. %	II. %	III. %	IV. %	Ber. für $C_9H_8Br_3N$:
C =	—	—	28,63	29,03	29,19 %,
H =	—	—	2,50	2,43	2,16 %,
B =	63,57	63,31	—	—	64,86 %.

Durch Natriumalkoholat lässt sich also nur ein Atom Brom abspalten. Auch durch Reduktion mit Natriumamalgam oder mit Natrium wird kein Brom mehr eliminiert. Es wird dadurch ein Körper erhalten, der jenem in seiner äusseren Erscheinung täuschend ähnlich ist aber nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol den Schmelzpunkt 79° zeigt.

Die Analyse ergab ebenfalls ganz ähnliche Resultate:
0,2243 g Subst. lieferten 0,2371 CO_2 u. 0,0682 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_9H_8Br_3N$:
C = 28,83 %,	29,19 %,
H = 3,38 %.	2,16 %.

Besser stimmen die gefundenen Werte für höhere Hydrierungsprodukte:

Berechnet für $C_9H_{10}Br_3N$	$C_9H_{12}Br_3N$:	Gefunden:
C = 29,03 %,	28,88 %,	28,83 %,
H = 2,68 %.	3,21 %.	3,38 %.

Ein Versuch, durch Destillation über Zinkstaub alles Brom abzuspalten, konnte nur mit einem Gramm der Substanz gemacht werden, da nicht mehr zur Verfügung stand, und ich erhielt dabei einen Tropfen eines eigentümlich riechenden Öls, welches mit Chinolin nicht identisch zu sein schien.

Gegen Oxydation sind die Krystalle sehr beständig, und sie werden durch Permanganat in alkalischer Lösung nicht oder nur sehr schwer angegriffen.

Schluss.

Fasst man die gefundenen Resultate kurz zusammen, so ergiebt sich, dass die Einführung eines aromatischen Restes in ungesättigte Amine einen wesentlichen Einfluss auf den Verlauf einiger Reaktionen ausübt. Während es in der rein aliphatischen Reihe möglich ist, durch Anlagerung von Brom an ungesättigte Amine und darauffolgendes Abspalten von Bromwasserstoff zu bromfreien Derivaten der Acetylenreihe zu gelangen, scheiterten dahingehende Versuche bei gemischt-aromatischen Aminen. Es wird nämlich gleichzeitig ein oder mehrere Atome Wasserstoff im Benzolkern durch Brom substituiert, und diese können nicht als Bromwasserstoff abgespalten sondern vielleicht nur zum Teil durch Äthoxyl C_2H_5O ersetzt werden. Die Reaktion verläuft also nicht nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_3H_5 \end{matrix}\!\!>\!NH\,.\,HBr + Br_2 = \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_3H_5Br_2 \end{matrix}\!\!>\!NH\,.\,HBr,$$

sondern zum grössten Teil folgendermassen:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_3H_5 \end{matrix}\!\!>\!NH\,.\,HBr + 2\,Br_2 = \begin{matrix} C_6H_4Br \\ C_3H_5Br_2 \end{matrix}\!\!>\!NH\,.\,HBr + HBr.$$

$$\begin{matrix} C_6H_4Br \\ C_3H_5Br_2 \end{matrix}\!\!>\!NH + NaOC_2H_5 = NaBr + C_2H_5OH + \begin{matrix} C_6H_4Br \\ C_3H_4Br \end{matrix}\!\!>\!NH.$$

$$\begin{matrix} C_6H_4Br \\ C_3H_4Br \end{matrix}\!\!>\!NH + NaOC_2H_5 = NaBr + C_2H_5OH + \begin{matrix} C_6H_4Br \\ C_3H_3 \end{matrix}\!\!>\!NH.$$

$$\begin{matrix} C_6H_4Br \\ C_3H_4Br \end{matrix}\!\!>\!NH + NaOC_2H_5 = \begin{matrix} C_6H_4Br \\ C_3H_4OC_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!NH + NaBr.$$

Da nun keine dieser Reaktionen quantitativ verläuft, so resultiert ein Gemisch von verschiedenen Flüssigkeiten, die sich weder durch Krystallisation noch durch Fraktionieren trennen lassen.

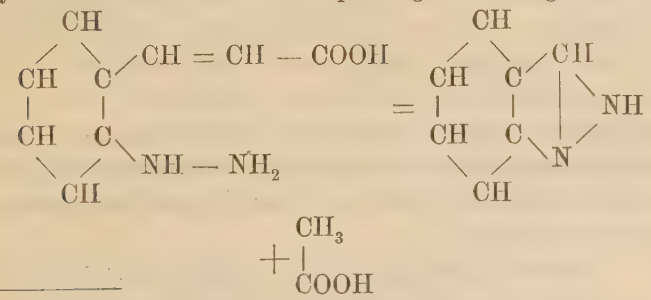
Dagegen wird beim Bromieren im direkten Sonnenlicht ein sehr beständiger Körper erhalten, dem, nach den gemachten Versuchen zu schliessen, eine ringförmige Konstitution zugeschrieben werden muss. Ob nun dabei ein Chinolinderivat entstanden ist oder ein Indolderivat, konnte noch nicht entschieden werden.

Beiträge zur Kenntnis der Azoverbindungen

und ihrer Umlagerungsprodukte bei der Reduktion.

Beschäftigt mit Untersuchungen über die Anhydridbildung der Orthoamidoderivate aromatischer Säuren und Ketone kam A. v. Baeyer[1]) zu dem Schlusse, dass die in der Orthostellung befindliche Amidogruppe sich leicht mit dem zweiten oder dritten Kohlenstoffatom der Seitenkette verbindet, wenn sich dort eine Carboxyl- oder Carbonylgruppe befindet. Auch unter anderen Verhältnissen tritt die Bildung eines fünf- oder sechsgliedrigen Ringes da ein, wo man eigentlich eine andere Ringbildung hätte erwarten sollen. Im besonderen ist dieses der Fall bei der synthetischen Darstellung des Indazols.

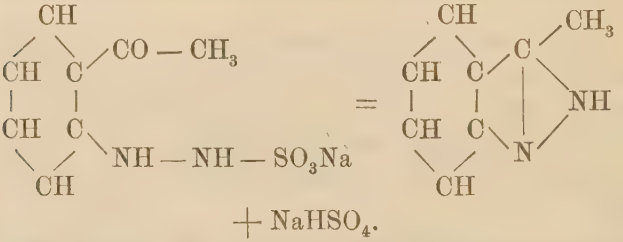
Dieses wurde zuerst von E. Fischer und seinen Mitarbeitern Kuzel und Tafel[2]) gefunden und näher untersucht. Es entsteht beim Erhitzen der Orthohydrazinzimtsäure unter Abspaltung von Essigsäure:



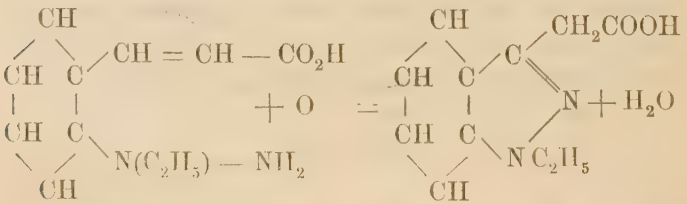
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XIII, 123.

[2]) Ann. d. Chemie u. Pharm. 221, 261; 227, 303.

eine Reaktion, bei welcher nur die für die Indazolbildung günstige Atomgruppierung den Verlauf derselben beeinflusst haben kann. Noch auffallender ist es, dass sich die Orthohydrazinzimtsäure trotz der Gegenwart reducierender Agentien, wie Natriumamalgam, durch den Sauerstoff der Luft zu Indazolessigsäure oxydiert, welche auch schneller durch gelinde Oxydation in alkalischer Lösung erhalten wird. In gleicher Weise erhält man auch aus dem acetophenonsulfonsauren Natron durch Versetzen mit verdünnter Salzsäure Methylindazol:



Verhindert man jedoch die Indazolbildung dadurch, dass man durch Einführung einer Äthylgruppe in die dem Benzolkern benachbarte Imidgruppe derselben ihre Reaktionsfähigkeit nimmt, so entsteht in allen genannten Fällen ein dem Indazol ähnlicher Körper, das Isindazol, oder Derivate desselben:

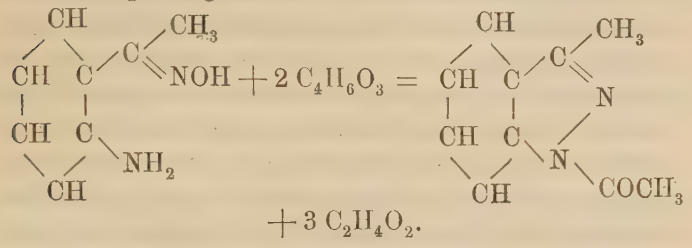


und dieses spaltet beim Erhitzen Kohlensäure ab und geht in Methyläthylisindazol über. Es bleibt also auch jetzt noch das Bestreben zur Bildung eines fünfgliedrigen Ringes erhalten.

Andere Isindazolderivate erhielten K. Auwers und F. v. Meyenburg[1]) durch Behandlung der Oxime

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XXIV, 2370.

aromatischer Orthoamidoketone mit Beckmannscher Mischung; es fand dabei gleichzeitig Acetylierung und Wasserabspaltung statt:



Dagegen ist es bisher noch nicht gelungen, das Isindazol selbst darzustellen, sondern es ist nur in seinen Derivaten bekannt.

O. N. Witt, E. Nölting und E. Grandmougin[1]) fanden bei der Darstellung des Paranitroorthokresols neben diesem gleiche Mengen Nitroindazol, wenn sie während des Diazotierens gut kühlten und erst nach beendigter Operation erwärmten. Durch diesen Erfolg veranlasst, stellten diese Forscher dann in derselben Weise noch mehrere andere Indazolderivate dar[2]) und bewiesen dadurch die Allgemeinheit dieser Reaktion.

Auch Fr. Heusler[3]) gelangte bei seinen Untersuchungen der Zwischenprodukte bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Diazoamidoverbindungen zum Indazol, als er Toluolorthodiazoorthotoluid anwandte.

Und schliesslich aus dem o-Diazobenzaldehyd stellten J. Eliasberg und P. Friedländer[4]) durch die Behandlung mit Natriumsulfat ebenfalls Indazol dar.

Aus allen diesen Synthesen geht hervor, dass bei nur einigermassen günstigen Bedingungen die Tendenz zur Bildung des Indazolringes vorherrschend ist, auch wenn gleichzeitig andere Ringbildungen theoretisch sehr

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XXIII, 3635.
[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XXV, 3149.
[3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XXIV, 4160.
[4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XXV, 1754.

wahrscheinlich sein sollten. Daher ist es erklärlich, dass auch C. Paal und Fr. Krecke[1]) bei ihren Arbeiten über Dihydrochinazoline bei der Reduktion des Orthonitrobenzylanilins nicht das erwartete Amidobenzylanilin erhielten, sondern ein Indazolderivat, welches sich zum Unterschied von jenem mit Ameisensäure nicht in ein Chinazolinderivat überführen lässt. Nach neueren Untersuchungen von C. Paal[2]) gelingt es, durch diese neue Synthese leicht auch andere Indazolderivate darzustellen, indem man auf Orthonitrobenzylchlorid irgend eine substituierte Base einwirken lässt und das daraus erhaltene Produkt mit Zinn und Salzsäure reduciert. So wurden dargestellt das Parabromphenylindazol, Parachlorphenylindazol, Paraphenetylindazol, Paraoxyphenylindazol und die Indazolbenzoësäure.

Das Phenylindazol ist ein sehr beständiger Körper und auch gegen die meisten Oxydationsmittel ziemlich widerstandsfähig. Von Chromsäure in Eisessiglösung wird es jedoch angegriffen, und es entsteht eine Azobenzolorthocarbonsäure und ebenso aus den substituierten Phenylindazolen die entsprechenden Azosäuren, z. B. Parachlorphenylorthoazobenzoësäure. Diese verhalten sich ebenso wie alle anderen Azokörper: bei der Reduktion in alkalischer Lösung gehen sie in Hydrazokörper über, und diese erleiden beim Erhitzen mit Mineralsäuren eine eigentümliche Umlagerung. Dasselbe Umlagerungsprodukt wird auch bei der Reduktion in saurer Lösung direkt erhalten; daneben entstehen bei derselben als Spaltungsprodukte primäre Amine. Auch aus den Hydrazoverbindungen entstehen primäre Amine neben gleichzeitiger Rückbildung von Azokörpern.

Der einfachste Fall einer solchen Umlagerung ist derjenige des Hydrazobenzols[3]), welches dabei in Benzi-

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XXIII, 2636.
[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XXIV, 959 und XXIV, 3058.
[3]) Zinin: Journ. f. pr. Ch. XXXVI, 93. A. W. v. Hofmann: Jahresber. d. Ch. 1863, 424.

din übergeht. Gerade so, wie bei dem Diazoamidobenzol die Imidgruppe zur Regeneration der Amidogruppe das in der Parastellung befindliche Wasserstoffatom nimmt und die dadurch freiwerdende Affinität des Benzolkerns diejenige der Azogruppe bindet, so reagieren bei dem Hydrazobenzol beide Imidgruppen, und die Benzolkerne binden sich gegenseitig:

$C_6H_5 — NH — NH — C_6H_5 = NH_2 — C_6H_4 — C_6H_4 — NH_2$.

In gleicher Weise werden auch andere Hydrazokörper in Diphenylderivate umgewandelt, gewöhnlich aber nur solche, in welchen die Parastellungen zu den Imidgruppen frei sind, während diejenigen, in welchen die Parastellungen besetzt sind, durch Mineralsäuren meist direkt gespalten werden. Nur selten hat man auch bei diesen Körpern Umlagerungen beobachtet, bei welchen Diphenylderivate[1]) oder primär-secundäre Orthodiamine[2]) entstehen.

Ist dagegen nur eine der beiden Parastellungen durch einen Substituenten besetzt, so sind mannigfaltige Umlagerungen beobachtet und untersucht worden. Aus diesen geht hervor, dass bald ein Kern, bald beide sich an der Umlagerung beteiligen, immer aber die Amidogruppen in Para- oder Orthostellung zu der Diphenylbindung oder zum Imid treten. Demnach lässt sich Azomesitylen[2]) nicht in ähnliche Verbindungen überführen, sondern wird gespalten, da in demselben sämtliche Para- und Orthostellungen besetzt sind. In den meisten Fällen erhält man Orthodiamine, welche sich durch die von O. Fischer und L. Sieder[3]) angegebenen, charakteristischen Reaktionen leicht als solche erkennen lassen. So erwiesen sich unter anderem die

[1]) E. Mentha und K. Heumann: Ber. d. deutsch. chem. Ges. XIX, 2970. H. Goldschmidt und R. Brubacher: Ber. d. deutsch. chem. Ges. XXIV, 2311.

[2]) G. Schultz: Ber. d. deutsch. chem. Ges. XVII, 463.

[3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XXIII, 3798.

von O. N. Witt und Chr. Schmidt[1]) erhaltenen Reduktionsprodukte der vom α-Naphtol sich ableitenden Azofarbstoffe und das von E. Täuber[2]) dargestellte Umlagerungsprodukt des Parahydrazotoluols bei der Untersuchung als Orthodiamine. O. Fischer und E. Hepp[3]) beobachteten ferner an den Zwischenprodukten bei der Indulinbildung eine gleiche Umlagerung und wiesen nach, dass auch hierbei Orthodiamine entstehen.

Die Bedingungen festzustellen, unter welchen diese oder jene Umlagerung stattfindet, hat zuerst P. Jacobson[4]) unternommen, z. T. in Gemeinschaft mit W. Fischer[5]), F. Henrich und J. Klein[6]). Dieselben gingen zunächst davon aus, die Konstitution einer durch Reduktion aus Benzolazoparaphenetol erhaltenen Base[7]) zu ermitteln, machten deshalb die sämtlichen Kondensationen, welche für Orthodiamine charakteristisch sind, und stellten dieselbe Base ausserdem noch auf einem andern Wege synthetisch dar. Nun hatten sie gefunden, dass ausser diesem Metaanilidoparaphenetidin bei der Reduktion von Benzolazophenetol noch eine isomere Base entsteht, deren Konstitution sie in ebenso sicherer Weise als p-Äthoxy-p-Amidodiphenylamin nachwiesen. Die Reduktion verläuft also nicht glatt nach einer einzigen Gleichung; ein Teil der Base, etwa 25%, war in Anilin und p-Phenetidin gespalten, ein anderer, etwa 50%, zu m-Anilido-p-Phenetidin und schliesslich etwa 5% zu p-Äthoxy-p-Amidodiphenylamin umgelagert. Als Jacobson nun untersuchte, welchen Einfluss eine in die genannte Ver-

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XXV, 1013.
[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XXV, 1019.
[3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XXV, 2731.
[4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XXVI, 699.
[5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XXV, 992; XXVI, 681.
[6]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XXVI, 688.
[7]) Dieselbe wurde auch von R. Bohn dargestellt; cf. „Beiträge zur Kenntnis einiger Oxyazoderivate des Benzols." Zürich 1883.

bindung eingeführte Methylgruppe auf die Umlagerung ausüben würde, fand er, dass diese in Metastellung zur Azogruppe nicht die Art der entstehenden Basen sondern nur deren Mengenverhältnisse beeinflusst; dagegen die Methylgruppe in der Orthostellung zur Azogruppe bewirkt, dass neben geringer Spaltung nur Derivate des Paraamidodiphenylamins entstehen, und die Methylgruppe in Parastellung zu der Azogruppe hatte quantitative Spaltung zur Folge. Ausserdem ist auch die Zahl der Substituenten von Wichtigkeit für den Verlauf der Reaktion: so giebt z. B. Paratoluolazoorthokresetol ein Derivat des Orthoamidodiphenylamins, während Paratoluolazoparaphenetol nur Spaltungsprodukte liefert. Und auch die Art der Substituenten übt auf diese Umlagerungen grossen Einfluss aus: Indifferente Parasubstituenten bewirken Überführung in Orthodiphenylaminderivate, stark positive oder negative dagegen diejenige in Diphenylderivate.

Wie ich oben erwähnte, entstand durch Oxydation des Indazols mit Chromsäure in Eisessig Benzolazoorthobenzoësäure, und diese geht durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure eine Umlagerung ein, welche nach dem bisher Gesagten wegen Mangel eines Parasubstituenten ein Benzidinderivat sein muss. Es ist dies die Benzidinmetacarbonsäure. Ist aber eine der Parastellungen besetzt, so steht die Frage noch offen, welche Umlagerung eintritt. Um dies zu untersuchen, stellte ich die von C. Paal[1]) beschriebenen p-Tolyl-, p-Bromphenyl- und p-Chlorphenylazosäure dar durch Oxydation der zugehörigen Indazolderivate.

Darstellung der p-Toluol-o-Azobenzoësäure.[2])

Das hierzu notwendige Orthonitrobenzylparatoluidin war zuerst von E. Lellmann und C. Stickel[3]) aus

[1]) loc. cit.

[2]) Cf. Ber. d. deutsch. chem. Ges. XXV, 3167.

[3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XIX, 1609.

einem Teil Orthonitrobenzylchlorid mit vier Teilen Paratoluidin durch halbstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade dargestellt.

Ich habe dagegen einen geringen Überschuss von Toluidin [1,3 Teile auf einem Teil Nitrobenzylchlorid[1])] genommen und in möglichst concentrierter alkoholischer Lösung fünf bis sechs Stunden erhitzt. Darauf wurde die Flüssigkeit heiss in Wasser und wenig Salzsäure unter starkem Umrühren gegossen und gekühlt, bis das Orthonitrobenzylparatoluidin fest wurde. Das Produkt war nach dem Absaugen und Auswaschen mit Wasser genügend rein, um nun sofort weiter verarbeitet werden zu können. Es wurden gleiche Teile Zinn und Nitrobenzyltoluidin in wenig absolutem Alkohol unter zeitweiligem Zusatz von Salzsäure kurze Zeit rückfliessend gekocht. Beim Erkalten krystallisiert das Zinndoppelsalz des Paratolylindazols aus. Dies wird abgesaugt, mit überschüssigem, gelbem Schwefelammon verrieben, kurze Zeit stehen gelassen, dann mit Wasser verdünnt und abfiltriert.

Der Niederschlag, welcher nun die freie Base enthält, wird mit absolutem Alkohol ausgekocht, und aus diesem krystallisiert beim Erkalten das Tolylindazol in schönen, farblosen Nadeln aus. Dieses wurde in wenig Eisessig heiss gelöst und auf ein Molekül zwei Moleküle Chromsäure, gleichfalls in Eisessig, in kleinen Portionen hinzugefügt und etwa zwei Stunden gekocht, bis die Flüssigkeit grün gefärbt war. Nach dem Erkalten schied sich die Azosäure aus, wurde abfiltriert und durch Lösen in Ammoniak und Fällen mit Salzsäure gereinigt. Da die so erhaltene Säure einen

[1]) Das hierbei und im folgenden nötige o-Nitrobenzylchlorid stellte mir Herr Prof. Dr. C. Paal liebenswürdigerweise in ausreichendem Masse unentgeltlich zur Verfügung, wofür ich ihm noch meinen besonderen Dank aussprechen möchte.

Schmelzpunkt von 111° — 113° hatte und die nochmals umkrystallisierte bei 115° schmilzt, wurde von einer weiteren Reinigung abgesehen.

Reduktion der p-Toluolazobenzoësäure.

Die p-Toluol-o-Azobenzoësäure wird in wenig Alkohol gelöst, mit einem Überschuss von Zinn unter allmählichem Zusatz von Salzsäure gekocht, bis die Lösung entfärbt ist und die ganze Flüssigkeit beim Erkalten zu einem Krystallbrei gesteht. Dann versuchte ich, in derselben Weise, wie früher C. Paal und E. Fritzweiler[1]), das von der Mutterlauge getrennte Salz in Wasser zu lösen und mit Natriumacetat wieder zu fällen, dann mit Äther aufzunehmen und daraus die neue Säure krystallisiert zu erhalten. Aber die aus dem Äther erhaltene Substanz erwies sich nicht als einheitlich. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol wurden als Hauptmenge nadelförmige Krystalle vom Schmelzpunkt 197° erhalten, welche identisch sind mit der von C. Paal und E. Fritzweiler (cf. Ber. d. deutsch. chem. Ges. XXV, 3172) aus Essigäther umkrystallisierten Säure; daneben erhielt ich ebensolche Krystalle vom Schmelzpunkt 224° und auch perlmutterglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 194°.

Aus der Mutterlauge des ursprünglich erhaltenen Zinndoppelsalzes versuchte ich nach starkem Verdünnen mit Wasser das Zinn durch Schwefelwasserstoff auszufällen, aber beim Eindampfen der Flüssigkeit schied sich trotz des fortwährenden Einleitens von Schwefelwasserstoff die noch darin enthaltene organische Substanz meist schwarz und harzig aus und war dann weder durch Umkrystallisieren noch durch Behandeln mit Tierkohle zu reinigen.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XXV, 3171.

Da mit dem häufigen Umkrystallisieren der ohnehin sehr unbeständigen, vor Luft und Licht zu schützenden Substanz zu grosse Verluste verknüpft waren, so versuchte ich, auf einem andern Wege einen einheitlichen Körper zu bekommen. Ich stellte zunächst durch Reduktion mit Zink in ammoniakalischer Lösung die Hydrazosäure dar, um aus dieser durch Kochen mit Mineralsäuren das Umlagerungsprodukt zu erhalten. Aber nunmehr erwies sich dasselbe als verunreinigt durch die Azosäure; denn die Hydrazosäure oxydiert sich so leicht wieder zur Azosäure, dass trotz schnellster Arbeit die Oydation nicht vermieden werden kann. Es hat sich dabei wohl auch ein Teil in der Weise gespalten, dass aus zwei Molekülen Hydrazosäure je ein Molekül Azosäure, Toluidin und Amidobenzoësäure entstanden entsprechend folgender Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH_3 . C_6H_4 . NH - H N . C_6H_4 . CO_2H + \\ CH_3 . C_6H_4 . NH - NH . C_6H_4 . CO_2H \end{array} =$$

$$CH_3 . C_6H_4 . N : N . C_6H_4CO_2H +$$
$$CH_3C_6H_4NH_2 + NH_2C_6H_4CO_2H.$$

Es wurde daher dieser Versuch aufgegeben und zu anderen Reduktionsmitteln gegriffen. Als ich etwas in alkoholischer Lösung mit Eisen und Salzsäure versetzte, erhielt ich ein schnell schwarz werdendes Produkt, welches sich aus Alkohol nicht umkrystallisieren liess. Mit Zink und Essigsäure erhielt ich auch kein besseres Resultat. Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung mit Zinkspänen und Salzsäure erhielt ich ziemlich beständige, weisse Flocken, welche identisch waren mit denen aus Zinn und Salzsäure; zur Entfernung des Zinks konnte dieses mit Natriumcarbonat ausgefällt werden, und dann wurde aus dem Filtrat die Säure durch Essigsäure niedergeschlagen.

Bei der Reduktion mit Zinnchlorür blieb fast alles gelöst. Die Lösung wurde daher mit Wasser stark ver-

dünnt, erhitzt und das Zinn durch Einleiten von Schwefelwasserstoff ausgefällt. Dann wurde das Ganze alkalisch gemacht und mit Äther ausgeschüttelt. Beim Einleiten gasförmiger Salzsäure fiel ein in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliches Salz aus, welches aus letzterem durch Äther wieder ausgefällt wird. Bei der Halogenbestimmung gaben 0,0861 g Substanz 0,0833 g AgCl.

Berechnet für $C_7H_{10}NCl$:	Gefunden:
24,73 %	23,94 %

Diese Zahl, wegen der geringen Menge vorhandener und angewandter Substanz etwas ungenau, weist darauf hin, dass in diesem Falle neben wahrscheinlicher Amidobenzoësäure durch die Spaltung der Azogruppe salzsaures Toluidin entstanden ist.

Da die Azosäure mit concentrierter Salzsäure eine additionelle Verbindung eingeht, welche beim Erhitzen in einem Überschuss von Salzsäure löslich ist, so wurde auch versucht, ohne Zusatz von Alkohol dieselbe in dieser Lösung mit Zinn oder mit Zink zu reducieren. In diesem Falle wurden nach dem Fällen mit Natriumacetat und Aufnehmen mit Äther aus diesem durch gasförmige Salzsäure keine Krystalle ausgeschieden, und beim Verdunsten blieb ein Öl zurück. Dagegen konnte ein in concentrierter Natronlauge unlösliches Natronsalz erhalten werden, aus welchem durch Essigsäure dasselbe Gemisch abgeschieden wird, wie es bei der Reduktion unter Zusatz von Alkohol entsteht.

Da durch die vielfachen Versuche, die Reduktion unter anderen Bedingungen vorzunehmen oder bessere Methoden zum Umkrystallisieren zu finden, das Material sehr knapp geworden war, so begnügte ich mich, von dem Hauptprodukt der reducierten Säure, welches in fast allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht, in Wasser schwer löslich ist, wegen seines Säurecharakters dagegen mit Alkalien wasserlösliche Salze

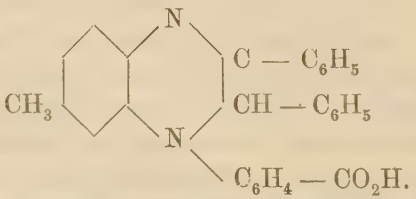
bildet, zur Feststellung der Konstitution einige Kondensationen zu machen.

Wenn meine Vermutung richtig war, dass ich es mit einem Orthodiamin zu thun hatte, so musste ich durch die Einwirkung von Benzoïn ein Dihydrochinoxalinderivat erhalten und ebenso durch Benzil zu einer entsprechenden Azoniumbase und durch eine aliphatische Säure zu einer Anhydrobase gelangen.

Benzoïnkondensation.

Gleiche Teile der reducierten Säure und Benzoïn wurden in einem Schiessrohr mit Kohlensäurefüllung fünf bis sechs Stunden auf 180° erhitzt[1]) und dann die Schmelze mit Alkohol ausgekocht.

Die alkoholische Lösung hat eine schwache, grünliche Fluorescenz. Da sämtliche bis jetzt dargestellte Dihydrochinoxaline[2]) sehr stark fluorescieren, so ist es sehr wahrscheinlich, dass sich ein Teil in ein Dihydrochinoxalinderivat umgesetzt hat, welchem folgende Formel zukommen muss:



Aber aus der alkoholischen Lösung krystallisiert nichts heraus, und es bleibt beim Abdunsten eine harzige Masse zurück, welche nach sehr langem Stehen allerdings krystallinisch geworden war, aber bis jetzt noch nicht umkrystallisiert und deshalb auch nicht analysiert werden konnte.

---

[1]) Cf. Ber. d. deutsch. chem. Ges. XXIV, 1875; desgl. XXIII, 3796 und XXIV, 719.

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XXIV, 1240.

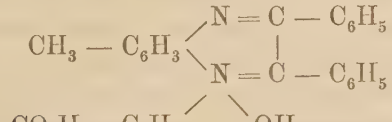
Benzilkondensation.

Nach den Vorschriften von F. Kehrmann und J. Messinger[1]) soll die Einwirkung von Benzil auf Orthodiamine in der Weise geschehen, dass molekulare Mengen derselben in concentrierter, alkoholischer Lösung mit einem Molekül alkoholischer Salzsäure so lange auf dem Wasserbade erwärmt werden, bis eine herausgenommene Probe durch Eisenchlorid nicht mehr rot gefärbt wird. Im vorliegenden Falle konnte ich diese Bedingungen nicht genau einhalten, da auf Zusatz von Salzsäure die reducierte Säure wieder aus der Lösung ausgefällt wurde. Ich musste daher mit Wasser verdünnen und verfuhr dann in der beschriebenen Weise. Durch Fällen mit essigsaurem Natron und Umkrystallisieren aus Alkohol wurde ein Körper erhalten, dessen Schmelzpunkt unscharf bei 186° — 190° liegt. Von demselben wurden zwei Analysen gemacht, und ich erhielt:

I. aus 0,1914 g Substanz 0,5071 g CO_2 und 0,0904 g H_2O,
II. „ 0,2336 „ „ 0,6232 „ CO_2 „ 0,1490 „ H_2O.

Berechnet für $C_{28}H_{22}N_2O_3$:	Gefunden: I.	II.
C = 77,42 %,	72,26 %,	72,76 %,
H = 5,07 %.	5,25 %.	7,09 %.

Falls also eine Azoniumbase



entstanden ist, so ist dieselbe durch Umkrystallisieren aus Alkohol von den Verunreinigungen nicht zu trennen.

Kondensation mit Ameisensäure.

Zur Darstellung einer Methenylverbindung wurde ein Teil der reducierten Säure vier bis fünf Stunden

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XXIV, 1240.

mit einem Überschuss wasserfreier Ameisensäure gekocht. Durch Erhitzen in einer Schale auf dem Wasserbade wurde dann die überschüssige Ameisensäure vertrieben und die in weissen Warzen krystallisierende Substanz aus Wasser umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt liegt höher als der Siedepunkt der Schwefelsäure.

Analyse: 0,0973 g Substanz lieferten 0,2473 g CO_2 und 0,0570 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{12}N_2O_2$:	Gefunden:
C = 71,43 %,	C = 69,32 %,
H = 4,76 %.	H = 6,51 %.

Durch den hohen Schmelzpunkt und die äussere Form der sehr beständigen Krystalle ist klar bewiesen, dass die Ameisensäure eingewirkt hat. Nach dem Ergebnis der Analyse zu schliessen, ist jedoch das Produkt keine Anhydrobase oder es ist durch andere Substanzen verunreinigt.

Darstellung der Parabromphenylorthoazobenzoësäure.[1])

Parabromnitrobenzol wurde in concentrierter alkoholischer Lösung mit Zinn und Salzsäure reduciert, bis beim Verdünnen mit Wasser kein Niederschlag mehr entsteht, dann alkalisch gemacht und mit Wasserdampf übergetrieben. In der Vorlage scheidet sich das Parabromanilin aus, welches abfiltriert wurde. Etwas mehr als zwei Moleküle Bromanilin wurden mit einem Molekül Orthonitrobenzylchlorid in concentrierter alkoholischer Lösung fünf bis sechs Stunden gekocht, dann mit Natriumcarbonat alkalisch gemacht und das unverändert gebliebene Bromanilin mit Wasserdampf übergetrieben. Im Rückstand befindet sich Orthonitrobenzylparabromanilin, welches abfiltriert und in ziemlich concentrierter alkoholischer Lösung mit Zinn und Salzsäure zu Para-

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XXIV, 965 und 3058.

bromphenylindazol reduciert wird. Man darf aber bei dieser Reduktion keine allzu concentrierte Lösung nehmen, da gleich bei Beginn der Reaktion sich das Indazol ausscheidet, der Krystallbrei dann nicht mehr im Sieden erhalten werden kann und die Reduktion deshalb unvollkommen bleibt. In mässig concentrierter Lösung geht dieselbe jedoch sehr glatt vor sich. Ein Zinndoppelsalz entsteht nicht.

Das von der Mutterlauge durch Absaugen und Auswaschen mit Wasser befreite p-Bromphenylindazol wird mit zwei Molekülen Chromsäure in Eisessig oxydiert wie das Paratolylindazol. Beim Erkalten der Lösung krystallisiert die p-Bromphenyl-o-Azobenzoësäure körnig aus. Die Mutterlauge enthält noch etwas von der Azosäure, und diese fällt beim Verdünnen mit Wasser aus; dieselbe ist jedoch weniger rein als die direkt auskrystallisierende. Wie die Tolylazosäure, so wird auch die Bromphenylazosäure in verdünntem Ammoniak gelöst, von ungelöstem Chromoxyd abfiltriert und durch Salzsäure in rötlich gelben Flocken wieder ausgeschieden.

Reduktion der Bromazosäure.

Zunächst wurde die p-Bromphenyl-o-Azobenzoësäure in derselben Weise reduciert wie die Tolylazosäure, nämlich sie wurde in absolutem Alkohol gelöst und heiss mit Zinn und Salzsäure versetzt, bis Entfärbung eintrat. Da aber zuviel in Lösung bleibt, habe ich bei späteren Versuchen die Azosäure nicht in Alkohol gelöst, sondern nur mit concentrierter Salzsäure gut verrieben und dann mit Zinn versetzt und erhitzt. Dabei tritt ein sehr lästiges Schäumen ein, welches durch Zusatz von sehr wenig Wasser vermieden werden kann. Die reducierte Säure scheidet sich in weissen Flocken aus, welche in der Flüssigkeit und auch nach dem Trocknen auf dem Thonteller ziemlich beständig sind, in feuchtem Zustand an der Luft jedoch sich sofort braun

färben und daher nur durch ein gut laufendes Filter abfiltriert werden dürfen.

Sie sind leicht löslich in Alkohol, Benzol und Äther, etwas schwerer in Ligroïn und Wasser. Umkrystallisiert werden sie am besten aus Alkohol unter Zusatz von etwas Wasser. Aber meist kommen stark gefärbte, spiessige Krystalle heraus, oder dieselben färben sich beim Abfiltrieren, so dass es nicht möglich war, eine reine Substanz auf diesem Wege zu erhalten. Eine dreimal umkrystallisierte Probe schmolz bei 207° unter gleichzeitiger Zersetzung, und bei der Analyse gaben 0,1568 g Substanz 0,2855 g CO_2 und 0,0850 g H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{11}O_2N_2Br$:	Gefunden:
C = 50,81%,	49,66%,
H = 3,58%.	6,02%.

Aus den alkoholischen Mutterlaugen konnte durch Eindampfen nur eine tief schwarze, harzige Masse erhalten werden, welche sich später teilweise in Alkohol sehr schwer löste und nicht wieder krystallinisch ausfiel.

Die zum Reducieren benutzte, zinn- und salzsäurehaltige Flüssigkeit enthält noch grosse Mengen Substanz; doch ist es nicht möglich, dieselbe dadurch zu gewinnen, dass man stark verdünnt, das Zinn mit Schwefelwasserstoff ausfällt und durch Einengen der Lösung das Reduktionsprodukt erhält. Daher wurde die Mutterlauge mit Natronlauge im Überschuss versetzt und mit Wasserdampf übergetrieben. In der Vorlage scheidet sich reines p-Bromanilin aus vom Schmelzpunkt 62°.

Der Rückstand wurde nun mit Essigsäure neutralisiert und mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung durch wasserfreies Natriumsulfat getrocknet, mit Tierkohle entfärbt und der grösste Teil des Äthers abdestilliert. Der Rest desselben verdunstete im evacuierten Exsiccator, und es blieben braun gefärbte, körnige Krystalle zurück, die beim Schütteln mit fünfzigprozentigem Alkohol ziemlich farblos wurden und auch nach dem

Umkrystallisieren mit verdünntem Alkohol relativ hell blieben. Ihr Schmelzpunkt war 211°.

Analyse: 0,1846 g Substanz lieferten 0,3392 g CO_2 und 0,0655 g H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{11}O_2N_2Br$:	Gefunden:
C = 50,81%,	50,11%,
H = 3,58%.	3,94%.

Dieselbe Substanz erhält man auch aus jener Mutterlauge, wenn man diese mit concentrierter Natronlauge in grossem Überschuss versetzt, das nun auskrystallisierende Natriumsalz über Glaswolle abfiltriert, in Wasser löst und daraus durch Zusatz von Essigsäure die Säure frei macht.

Kondensation mit Essigsäure.

In der Meinung, es jetzt mit einem o-Diphenylderivat zu thun zu haben, versuchte ich, durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf dieselbe eine Äthenylverbindung darzustellen. Nach kurzem Erhitzen scheidet sich beim Erkalten eine weisse, krystallinische Masse aus, welche in Alkohol und in Eisessig löslich ist, in Wasser unlöslich, aber trotzdem aus jenen Lösungen durch Wasser nur sehr schwer ausgeschieden wird. Auch ist die Substanz in mässig verdünntem Alkohol leichter löslich als in absolutem. Nach dem Umkrystallisieren aus mässig verdünntem Alkohol erhielt ich sie in sehr schönen, weissen Krystallen vom Schmelzpunkt 253°.

Analyse I: 0,1186 g Substanz lieferten 0,2201 g CO_2 und 0,0530 g H_2O.

II. 0,1161 g Substanz lieferten 0,2152 g CO_2 und 0,0532 g H_2O.

Berechnet für	Gefunden:	
$C_{15}H_{11}O_2N_2Br$:	I.	II.
C = 54,38%,	50,61%,	50,55%,
H = 3,32%.	4,97%.	5,09%.

Die beiden Analysen stimmen unter sich sehr gut und gelten daher als sicherer Beweis, dass die Substanz nicht die gesuchte Äthenylverbindung ist. Der hohe Schmelzpunkt dagegen weist darauf hin, dass die auch in ihren sonstigen Eigenschaften veränderte Substanz eine Vergrösserung des Moleküls erfahren haben muss.

Darstellung der Parachlorphenylorthoazobenzoësäure.

Analog der Bromphenylazosäure wurde auch die ihr entsprechende p-Chlorphenyl-o-Azobenzoësäure[1]) dargestellt. Zwei Moleküle p-Chloranilin wurden mit einem Molekül o-Nitrobenzylchlorid in concentrierter alkoholischer Lösung vier Stunden erhitzt, mit Natriumcarbonat alkalisch gemacht und das überschüssige Chloranilin mit Wasserdampf übergetrieben. Das o-Nitrobenzyl-p-Chloranilin wird mit verdünnter Salzsäure gewaschen und in concentrierter alkoholischer Lösung mit Zinn und Salzsäure zu Indazol reduciert. Die Beendigung der Reduktion erkennt man daran, dass ein Tropfen auf dem Uhrglase vollständig erstarrt. Das Zinndoppelsalz zerfällt sofort beim Waschen mit Wasser, und auf dem Filter bleibt das reine p-Chlorphenylindazol zurück. Dieses wird in Eisessig gelöst und mit etwas mehr als der berechneten Menge Chromsäure oxydiert. Nach dem Erkalten gesteht die ganze Masse zu einem dicken Krystallbrei, welcher durch Absaugen von der Mutterlauge befreit, in verdünntem Ammoniak gelöst und daraus durch Salzsäure gefällt wird. Kleine Mengen Chlorphenylazosäure sind noch in der Mutterlauge enthalten, fallen aus dieser beim Verdünnen mit Wasser aus und werden in derselben Weise gereinigt.

[1]) Cf. Ber. d. deutsch. chem. Ges. XXIV, 964 und 3064.

Reduktion der Chlorphenylazosäure.

Löst man die Azosäure in Alkohol und reduciert sie mit Zinn und Salzsäure, so fällt nichts heraus, auch nicht beim Verdünnen; beim Abdampfen des Alkohols und beim Einengen der Flüssigkeit scheidet sich zwar etwas aus, aber wegen der Unbeständigkeit dieser Verbindung zersetzt es sich, bevor man es in nennenswerter Menge erhalten kann. Daher reibt man besser die Azoverbindung mit concentrierter Salzsäure gut an, versetzt mit Zinn und kocht unter Zugabe einiger Tropfen Wasser; letzteres geschieht, um das lästige Schäumen zu vermeiden. Dann scheidet sich die reducierte Substanz in weissen Flocken aus, wird abfiltriert und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Schmelzpunkt 194°.

Es lässt sich durch fraktionierte Lösung in eine leicht lösliche, bei 181° schmelzende und in grossen, gelben Nadeln krystallisierende Substanz zerlegen und in eine solche vom Schmelzpunkt 211°, welche schwerer löslich ist und in kleinen, schmutzig weissen Nädelchen krystallisiert.

Analyse der bei 181° schmelzenden Säure:

0,1861 g Substanz gaben 0,3866 g CO_2 und 0,0775 g H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{11}O_2N_2Cl$:	Gefunden:
C = 59,43%,	56,65%,
H = 4,19%.	4,63%.

In der zinnhaltigen Mutterlauge, aus welcher die weissen Flocken ausgefallen waren, hat sich etwas Chloranilin regeneriert, welches nach Zusatz von etwas Natronlauge durch Übertreiben mit Wasserdampf daraus entfernt und durch den Schmelzpunkt als solches identificiert wurde. Nach Zusatz von überschüssiger, concentrierter Natronlauge krystallisiert aus dem Rückstand ein Natriumsalz in nicht unbeträchtlicher Menge aus. Über Glaswolle abfiltriert, in Wasser gelöst und durch Ansäuern mit Essigsäure zerlegt, gab dieses die freie Säure, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus

verdünntem Alkohol den Schmelzpunkt 218° zeigte. Dieselbe ist also mit jener oben erhaltenen identisch, erscheint aber dem Aussehen und dem Schmelzpunkt nach bedeutend reiner. Aber auch von diesem Körper wurden bei der Analyse keine solchen Werte gefunden, welche mit den aus theoretisch möglichen Formeln berechneten auch nur einigermassen übereinstimmen.

Analyse I: 0,1615 g Substanz lieferten 0,3269 g CO_2 und 0,0651 g H_2O.

II. 0,1201 g Substanz lieferten bei 22° und 740 mm Druck 12,5 cc N.

Berechnet für	Gefunden:	
$C_{13}H_{11}O_2N_2Cl$:	I.	II.
C = 59,43 %,	55,20 %,	—
H = 4,19 %,	4,49 %,	—
N = 10,66 %.	—	11,47 %.

Condensation mit Essigsäure.

Durch dreiviertelstündiges Kochen der bei 181° schmelzenden Substanz mit überschüssigem Essigsäureanhydrid wurde nur ein schmieriges Produkt gewonnen, aus welchem nichts krystallisiert erhalten werden konnte. Dagegen wird aus dem durch das Natriumsalz dargestellten Körper vom Schmelzpunkt 218° durch kurzes Aufkochen mit Essigsäureanhydrid ein Produkt in Form eines weissen Krystallbreies gewonnen, das durch Absaugen von dem überschüssigen Essigsäureanhydrid getrennt und aus mässig verdünntem Alkohol umkrystallisiert wurde. Es ist leicht löslich in verdünntem, etwas schwerer in absolutem Alkohol und in Wasser. Sein Schmelzpunkt liegt bei 231°.

Analyse I. 0,1390 g Substanz gaben 0,2669 g CO_2 und 0,0565 g H_2O.

II. 0,1431 g Substanz lieferten 0,2810 g CO_2 und 0,0666 g H_2O.

Berechnet für	Gefunden:	
$C_{15}H_{11}N_2O_2Cl$:	I.	II.
C = 62,83 %,	52,37 %,	53,55 %,
H = 3,84 %.	4,52 %.	5,16 %.

Es konnte also auch in diesem Falle das Entstehen einer Anhydrobase bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid nicht bewiesen werden.

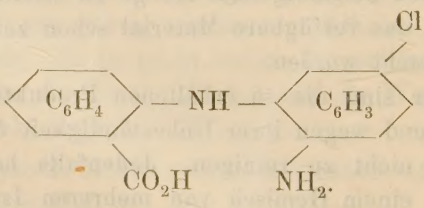
Bei der Reduktion der drei, in das Bereich der Untersuchungen gezogenen Azosäuren kann man wegen der leichten Zersetzlichkeit der Reaktionsprodukte immer nur mit sehr kleinen Mengen arbeiten. Die direkte Ausbeute ist dabei sehr schlecht, da in der Mutterlauge ein grosser Teil gelöst bleibt, und der Gewinnung dieses letzteren stellen sich besondere Schwierigkeiten entgegen. Wenn man nämlich die Reduktion mit Zinn und Salzsäure vornimmt, so fällt das Zinn erst nach sehr starkem Verdünnen mit Wasser durch Schwefelwasserstoff aus; beim Einengen der entzinnten Lösung verharzen aber die in derselben noch enthaltenen Substanzen vollkommen. Auch bei der Anwendung anderer Reduktionsmittel wurde keine bessere Ausbeute erzielt; durch Zinnchlorür wurde sogar überhaupt kein Umlagerungsprodukt erhalten, sondern die Azosäuren glatt gespalten. Erst durch die Anwendung von concentrierter Natronlauge wurde es möglich, aus der Reduktionsflüssigkeit ein Natriumsalz in einigermassen befriedigender Menge zu erhalten; vorher war jedoch das verfügbare Material schon zum grössten Teil verbraucht worden.

Ferner sind die so erhaltenen Produkte durchaus nicht rein und wegen ihrer Unbeständigkeit durch Krystallisation nicht zu reinigen. Jedenfalls hat man es immer mit einem Gemisch von mehreren Isomeren zu thun, welche sämtlich in fast allen Eigenschaften gleich sind und sich deshalb nicht trennen lassen. Auch durch

Spaltungsprodukte sind diese Körper verunreinigt, und daher kommen die schlecht oder gar nicht stimmenden Analysen. Dass eine teilweise Spaltung eingetreten ist, wird bewiesen durch das Vorkommen von Toluidin, Bromanilin und Chloranilin.

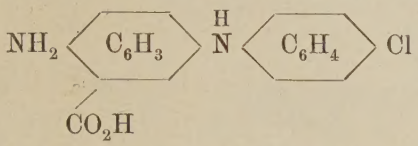
Bei den sämtlichen Kondensationen hat eine Einwirkung der betreffenden Agentien stattgefunden, wie aus dem ganzen Verhalten und auch aus dem Schmelzpunkt der erhaltenen Produkte hervorgeht. Aber wegen der Unreinheit des Ausgangsproduktes ist auch das Kondensationsprodukt stark verunreinigt und konnte bei der geringen Menge vorhandener Substanz nicht rein dargestellt werden. Deshalb liefern auch deren Analysen keine brauchbaren Zahlen.

Die oben beschriebenen Azosäuren haben an derselben Stelle Substituenten wie das von P. Jakobson[1]) untersuchte Orthotoluolparaazophenetol, aus welchem dieser Forscher kein Orthodiaminderivat erhalten hat. Hieraus schliesst derselbe, dass gegen die Anhäufung von in Orthostellung befindlichen Substituenten wegen räumlicher Verhältnisse ein Widerstreben herrsche. Aber ebenderselbe hat auch festgestellt, dass nicht nur die Stellung sondern auch die Art der Substituenten den Verlauf der Reaktion beeinflussen. Somit ist es sehr wahrscheinlich, dass in den vorliegenden Fällen wegen des negativen Charakters der Carboxylgruppe ortho-substituierte Anilidoanthranilsäuren entstanden sind, z. B.



[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XXVI, 699.

Daneben entstehen jedoch in grosser Menge Paraamidoderivate, z. B. Chloranilidoanthranilsäure



und ausserdem die schon oben erwähnten Spaltungsprodukte.

Der experimentelle Teil der vorliegenden Arbeiten wurde in den Jahren 1892—93 im chemischen Universitätslaboratorium des Herrn Prof. Dr. O. Fischer ausgeführt.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. O. Fischer, meinen innigsten Dank für seine liebenswürdige Teilnahme auszusprechen.

Gleichzeitig erfülle ich die mir sehr angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. C. Paal für die unausgesetzte Aufmerksamkeit, die er meinen Untersuchungen widmete, und für den sorgsamen Rat, den er mir in so reichlichem Masse zuteil werden liess, bestens zu danken.